

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
07. Juni 2018 (07.06.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/100019 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 319/18 (2006.01) C07C 321/30 (2006.01)
C07C 321/28 (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/080897

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. November 2017 (30.11.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 014 346.0

02. Dezember 2016 (02.12.2016) DE

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frank-
furter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

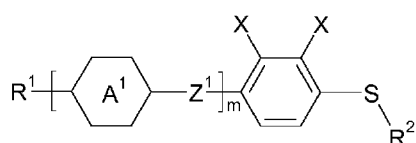
(72) Erfinder: LIETZAU, Lars; Odenwaldring 42, 64380
ROSSDORF (DE). GOETZ, Achim; Carlo-Mieren-
dorff-Strasse 14, 64665 ALSBACH-HAEHNLEIN (DE).
LAUT, Sven; Kastanienweg 30, 64331 WEITERSTADT
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: THIOETHER-COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: THIOETHER-VERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to thioether-compounds of formula (I), wherein R^1 , R^2 , X , A^1 , m and Z^1 are defined as cited in claim 1, to their production, their use as components in liquid crystal media and to electrooptic display elements containing the claimed liquid crystal media. The compounds have a negative dielectric anisotropy.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Thioether-Verbindungen der Formel (I) worin R^1 , R^2 , X , A^1 , m und Z^1 wie in Anspruch 1 definiert sind, ihre Herstellung, ihre Verwendung als Komponenten in flüssigkristallinen Medien sowie elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten. Die Verbindungen besitzen eine negative dielektrische Anisotropie.



WO 2018/100019 A1

Thioether-Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Thioether-Verbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, flüssigkristalline Medien enthaltend diese Derivate sowie elektrooptische Anzeigeelemente enthaltend diese flüssigkristallinen Medien. Die Verbindungen besitzen eine negative dielektrische Anisotropie.

Flüssigkristalle haben ein breites Anwendungsfeld gefunden, seitdem vor ca. 40 Jahren die ersten kommerziell anwendbaren flüssigkristallinen Verbindungen gefunden wurden. Bekannte Anwendungsgebiete heute sind einfache Digitalanzeigen, Displays von tragbaren und stationären Computern, Navigationssysteme und nicht zuletzt Fernsehgeräte. Insbesondere für videofähige Displays werden hohe Anforderungen an Schaltzeiten und den Kontrast der Abbildungen gestellt.

Die räumliche Ordnung der Moleküle in einem Flüssigkristall bewirkt, dass viele seiner Eigenschaften richtungsabhängig sind. Von Bedeutung für den Einsatz in Flüssigkristallanzeigen sind dabei insbesondere die Anisotropien im optischen, dielektrischen und elasto-mechanischen Verhalten. Je nachdem, ob die Moleküle mit ihren Längsachsen senkrecht oder parallel zu den beiden Platten eines Kondensators orientiert sind, hat dieser eine andere Kapazität; die Dielektrizitätskonstante ϵ des flüssigkristallinen Mediums ist also für die beiden Orientierungen verschieden groß. Substanzen, deren Dielektrizitätskonstante bei senkrechter Orientierung der Moleküllängsachsen zu den Kondensatorplatten größer ist als bei paralleler Anordnung, werden als dielektrisch positiv bezeichnet. Mit anderen Worten: Ist die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{||}$ parallel zu den Moleküllängsachsen größer als die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\perp}$ senkrecht zu den Moleküllängsachsen, so ist die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ größer null. Die meisten Flüssigkristalle, die in herkömmlichen Displays Verwendung finden, fallen in diese Gruppe.

Für die dielektrische Anisotropie spielen sowohl die Polarisierbarkeit des Moleküls als auch permanente Dipolmomente eine Rolle. Beim Anlegen einer Spannung an das Display richtet sich die Längsachse der Moleküle so aus, dass die größere der dielektrischen Konstanten wirksam wird. Die

- 2 -

Stärke der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld hängt dabei von der Differenz der beiden Konstanten ab.

Bei den in herkömmlichen Flüssigkristallanzeigen verwendeten flüssigkristallinen Molekülen ist das entlang der Moleküllängsachse orientierte
5 Dipolmoment größer als das senkrecht zur Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment. Mit Flüssigkristallen, bei denen das größere Dipolmoment parallel zur Längsachse des Moleküls orientiert ist, sind bereits sehr leistungsfähige Displays entwickelt worden. Dabei kommen meist
10 Mischungen von 5 bis 20 Komponenten zum Einsatz, um einen ausreichend breiten Temperaturbereich der Mesophase sowie kurze Schaltzeiten und niedrige Schwellenspannungen anzustreben. Schwierigkeiten bereitet jedoch noch die starke Blickwinkelabhängigkeit bei Flüssigkristallanzeigen, wie sie beispielsweise für Laptops verwendet
15 werden. Die beste Abbildungsqualität lässt sich erreichen, wenn die Fläche des Displays senkrecht zur Blickrichtung des Betrachters steht. Wird das Display relativ zur Betrachtungsrichtung gekippt, verschlechtert sich die Abbildungsqualität unter Umständen drastisch. Für einen höheren Komfort ist man bemüht, den Winkel, um den das Display von der Blickrichtung
20 eines Betrachters ohne wesentliche Minderung der Abbildungsqualität verkippt werden kann, möglichst groß zu gestalten.

In jüngerer Zeit sind Versuche unternommen worden, zur Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit flüssigkristalline Verbindungen einzusetzen, deren
25 Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse größer ist als parallel zur Längsachse des Moleküls. Die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ ist in diesem Fall negativ. Im feldfreien Zustand werden diese Moleküle mit ihrer Längsachse senkrecht zur Glasfläche des Displays orientiert. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes orientieren sie sich mehr oder weniger parallel zu den Glasflächen. Auf diese Weise konnte eine Verbesserung der
30 Blickwinkelabhängigkeit erreicht werden. Derartige Displays werden als VA-TFT-Displays bezeichnet (abgeleitet aus dem Englischen: „vertically aligned“).

35 Die Entwicklung auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Materialien ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Zur Verbesserung der Eigenschaften

- 3 -

flüssigkristalliner Anzeigeelemente ist man ständig bemüht, neue Verbindungen zu entwickeln, die eine Optimierung derartiger Displays ermöglichen.

5 Die Druckschrift US 2011/0141418 A1 offenbart 2,3-Difluorbenzothioether-Derivate als flüssigkristalline Verbindungen. Die Verbindungen unterscheiden sich in der Substitution in der Position 4 des Benzolrings.

10 Die Druckschrift JP 2000159744 A offenbart Thioether-Verbindungen als flüssigkristalline Komponente. Die Thioethergruppe ist in einer Kette und nicht an einem aromatischen Ring platziert.

15 In DE 3434335 sind Thioether zwar generisch umfasst, sie werden aber weder mit Synthesen noch mit Substanzdaten oder Mischungsbeispiel beschrieben.

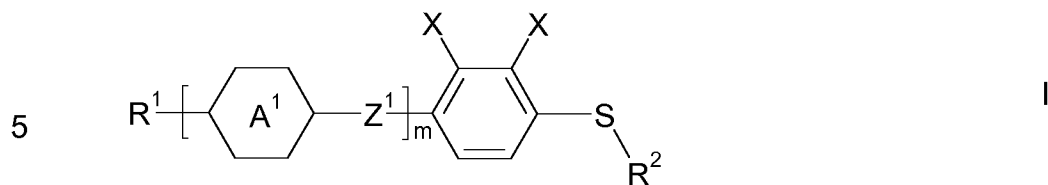
Die Druckschrift GB 2277086 beschränkt seine Offenbarung auf dreikernige Methylthioether. Alle beschriebenen Beispiele weisen ein positives $\Delta\epsilon$ auf.

20 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Verbindungen mit vorteilhaften Eigenschaften für den Einsatz in flüssigkristallinen Medien zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollten sie über eine negative dielektrische Anisotropie verfügen, was sie besonders geeignet macht für den Einsatz in flüssigkristallinen Medien für VA-Displays. Unabhängig von der dem Displaytyp entsprechenden dielektrischen Anisotropie sind
25 Verbindungen gewünscht, die eine günstige Kombination der anwendungstechnischen Parameter aufweisen. Unter diesen gleichzeitig zu optimierenden Parametern sind vor allem zu nennen ein hoher Klärpunkt, eine geringe Rotationsviskosität, eine optische Anisotropie im Anwendungsintervall, sowie die Eigenschaften, die zur Erzielung von
30 Mischungen mit den gewünschten flüssigkristallinen Phasen über einen breiten Temperaturbereich dienen (niedriger Schmelzpunkt, gute Mischbarkeit mit anderen flüssigkristallinen Komponenten der gewünschten Art).

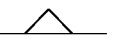
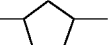
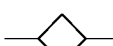
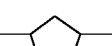
35

- 4 -

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

- 10 m 0, 1, 2 oder 3 ist,
- 15 X unabhängig F oder Cl, bevorzugt F,
- 20 R¹ einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesem Rest auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, , , , , -O-, -S-, -CO-O-, oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O/S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen ersetzt sein können, oder H,
- 25 bevorzugt unabhängig voneinander, einen unsubstituierten Alkylrest oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl-, Alkenyloxy- oder Alkinyrest mit 2 bis 15 C-Atomen, welche jeweils optional ein- oder mehrfach halogeniert sind,
- 30 R² einen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, , , , , -O-, -CO-O-, oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O- und S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen ersetzt sein können,
- 35

- 5 -

- A¹ jeweils unabhängig einen Rest ausgewählt aus folgenden Gruppen
- 5 a) der Gruppe bestehend aus trans-1,4-Cyclohexylen und 1,4-Cyclohexenylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,
- 10 b) 1,4-Phenylen worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch eine Gruppe L ersetzt sein können, und
- 15 c) der Gruppe bestehend aus 2,6-Naphthylen, Dibenzofuran-3,7-diyl, Dibenzothiophen-3,7-diyl, 9H-Fluoren-2,7-diyl, Phenanthren-2,7-diyl, 6H-Benzo[c]chromen-3,8-diyl, Anthracen-2,6-diyl, Tetrahydropyran-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl,
- 20 Tetrahydrofuran-2,5-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Indan-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl und Selenophen-2,5-diyl, welche auch ein oder mehrfach durch eine Gruppe L substituiert sein können,
- 25 Z¹ eine Einfachbindung, -CF₂O-, -CF₂-CF₂-, -CF₂-CH₂-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF- oder -C≡C- bevorzugt eine Einfachbindung,
- 30 L bei jedem Auftreten unabhängig F, Cl, CN, SCN, SF₅ oder geradkettiges oder verzweigtes, jeweils optional fluoriertes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 12 oder vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, bevorzugt F, Cl, -CF₃ oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe
- 35 mit 1, 2 oder 3 Kohlenstoffatomen

bedeuten.

Die Verbindungen besitzen ein ausgeprägt negatives $\Delta\epsilon$ und eignen sich daher insbesondere für eine Verwendung in Flüssigkristallmischungen für VA-TFT-Displays. Vorzugsweise besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen ein $\Delta\epsilon \leq -3$, mehr bevorzugt $\Delta\epsilon \leq -3,5$. Sie zeigen eine gute Mischbarkeit mit den üblichen, in Flüssigkristallmischungen für Displays verwendeten Substanzen, d. h. sie besitzen eine gute Löslichkeit darin. Die Rotationsviskositäten der Verbindungen und der resultierenden flüssigkristallinen Mischungen sind vorteilhaft klein. Die Thioether weisen eine vergleichsweise starke Doppelbrechung auf, d.h. sie besitzen hohe Werte für die optische Anisotropie (Δn).

Auch die weiteren physikalischen, physikochemischen beziehungsweise elektrooptischen Parameter der erfindungsgemäßen Verbindungen sind für den Einsatz der Verbindungen in flüssigkristallinen Medien von Vorteil. Die flüssigkristallinen Medien, die diese Verbindungen enthalten, weisen insbesondere eine ausreichende Breite der nematischen Phase und eine gute Tieftemperatur- und Langzeitstabilität sowie ausreichend hohe Klärpunkte auf. Die niedrigen Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Verbindungen geben einen Hinweis auf das vorteilhafte Mischungsverhalten.

Die ausgewogene Kombination dieser vorteilhaften Eigenschaften stellt eine signifikante Bereicherung der für VA-Mischungen verfügbaren Mischungskomponenten dar.

Im Folgenden wird die Erfindung im Detail näher erläutert und die bevorzugten Ausführungsformen offenbart.

Bevorzugt bedeutet R^1 einen Alkylrest, Alkenylrest oder Alkoxyrest mit 1 bis 7 bzw. 2 bis 7 Kohlenstoffatomen (für Alkenyl). Besonders bevorzugt ist R^1 ein Alkylrest oder ein Alkenylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen.

- 7 -

Bevorzugt bedeutet R^2 einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenyl- oder Alkynylrest mit 2 bis 15 C-Atomen, welche jeweils optional ein- oder mehrfach halogeniert sind. Besonders bevorzugt ist R^2 in der allgemeinen Formel I ein Alkylrest mit 1 bis 7 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen und ganz besonders mit 2 C-Atomen.

Die Summe der Anzahl der Kohlenstoffatome in R^1 und R^2 zusammen beträgt bevorzugt 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, besonders bevorzugt 4, 5, 6, 7, 8 oder 9.

Sofern R^1 und R^2 in Formel I jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest darstellen, sind diese geradkettig oder verzweigt. Vorzugsweise ist jeder dieser Reste geradkettig, und hat, soweit nicht anders angegeben, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl.

Sofern R^1 in Formel I einen Alkoxyrest darstellt, ist dieser geradkettig oder verzweigt. Vorzugsweise ist dieser Rest geradkettig, und hat soweit nicht anders angegeben 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy.

Sofern der Rest $-S-R^2$ in Formel I einen Alkylsulfanylrest darstellt (gleichbedeutend mit $-S$ -Alkylrest), ist dieser geradkettig oder verzweigt. Vorzugsweise ist dieser Rest geradkettig, und hat, soweit nicht anders angegeben, 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und ist demnach vorzugsweise Methylsulfanyl, Ethylsulfanyl, Propylsulfanyl, Butylsulfanyl, Pentylsulfanyl, Hexylsulfanyl oder Heptylsulfanyl. Besonders bevorzugt ist der Rest $-S-R^2$ ein Ethylsulfanyl.

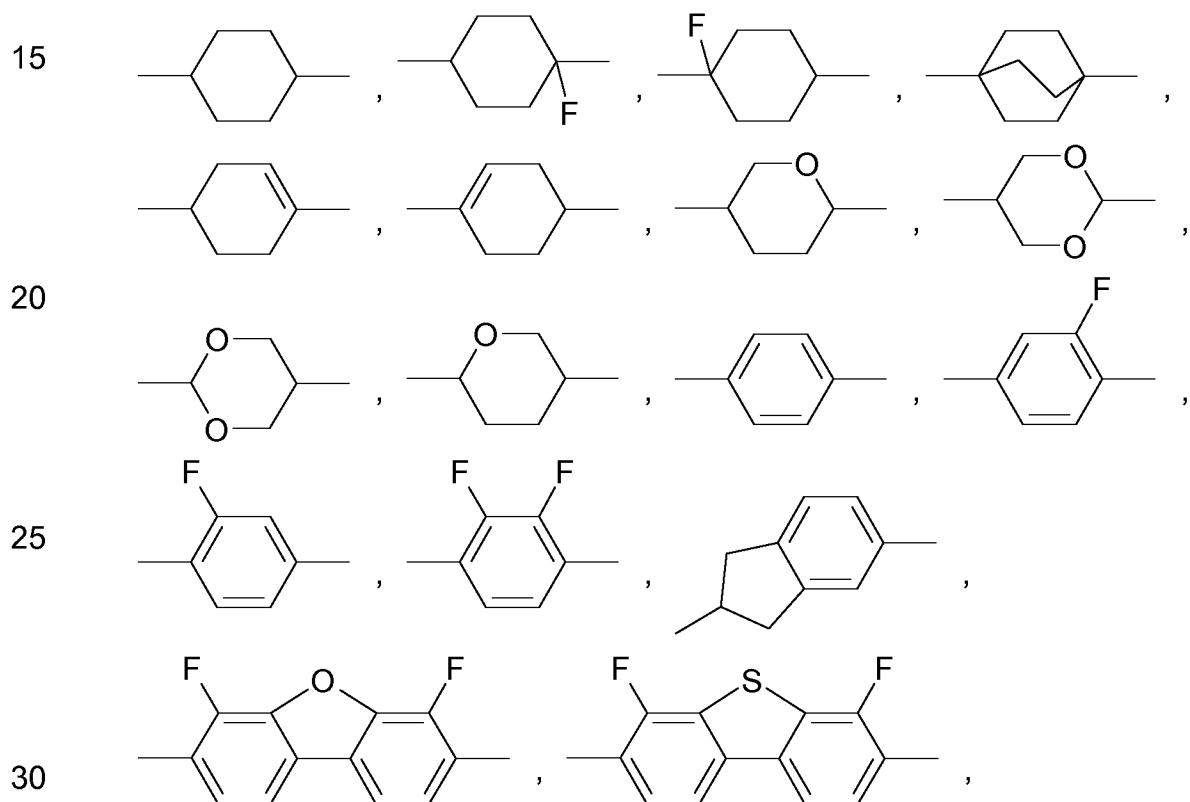
R^1 und R^2 in Formel I können ferner jeweils unabhängig voneinander ein Alkenylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt ist und wenigstens eine C-C-Doppelbindung aufweist. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 7 C-Atome. Er ist demnach vorzugsweise Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder

- 8 -

Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl. Sind die beiden C-Atome der C-C-Doppelbindung substituiert, kann der Alkenylrest als E- und/oder Z-Isomer (trans/cis) vorliegen. Im Allgemeinen sind die jeweiligen E-Isomere bevorzugt. Unter den Alkenylresten sind besonders bevorzugt Prop-2-enyl, 2- oder But-3-enyl, und 3- oder Pent-4-enyl.

R^1 und R^2 in Formel I können unabhängig voneinander auch ein Alkynylrest mit 2 bis 15 C-Atomen sein, der geradkettig oder verzweigt ist und wenigstens eine C-C-Dreifachbindung aufweist. Bevorzugt ist ein Alkinrest ein 1- oder 2 Propinyl und 1-, 2- oder 3- Propinyl.

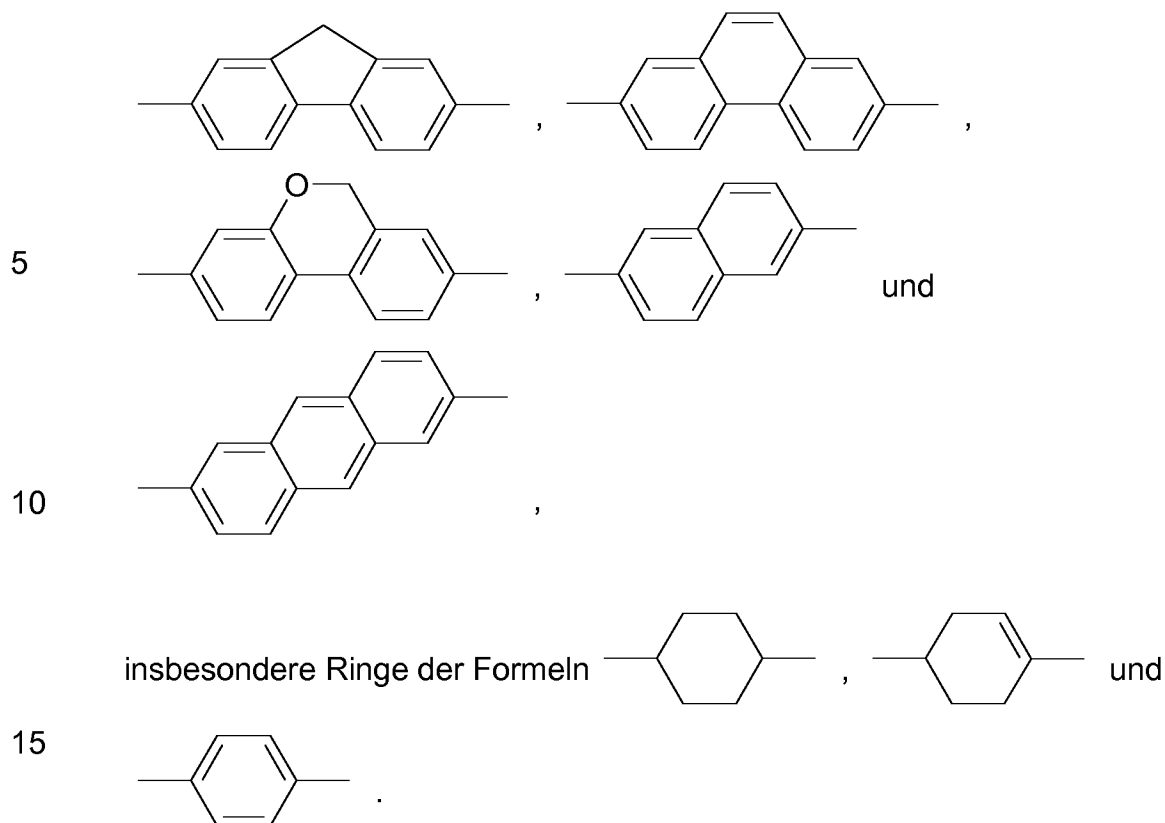
Die Gruppe A^1 bedeutet unabhängig bevorzugt eine disubstituierte ringförmige Gruppe ausgewählt aus den Formeln



oder Ringe ausgewählt aus den folgenden Formeln, die ein- oder mehrfach fluoriert sein können:

35

- 9 -



20 Der Zähler m in der Formel I bezeichnet die Anzahl der vorhandenen Gruppen $[-A^1-Z^1-]$, und ist bevorzugt 1, 2 oder 3, und besonders bevorzugt 1 oder 2.

Halogen bedeutet im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Fluor oder Chlor.

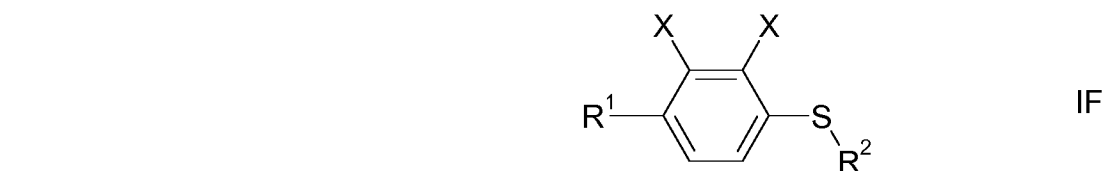
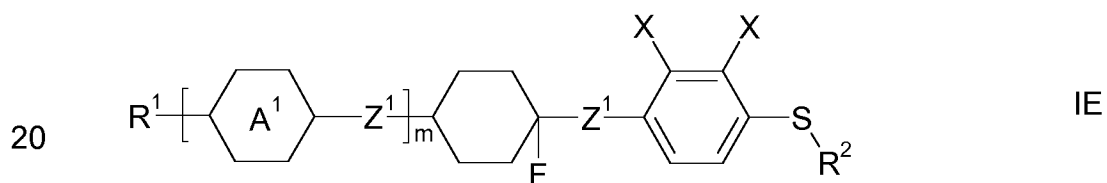
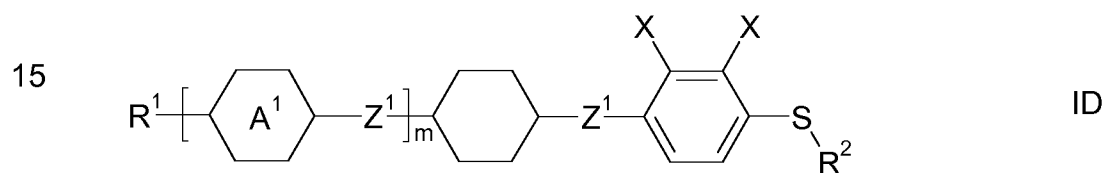
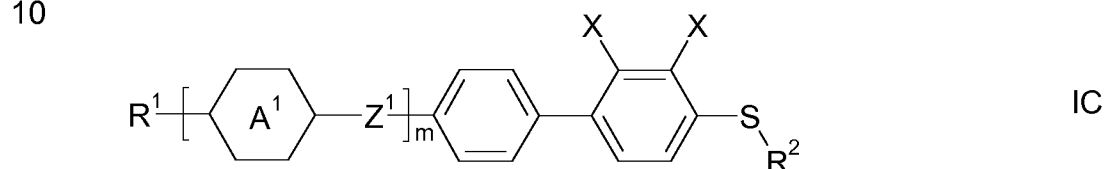
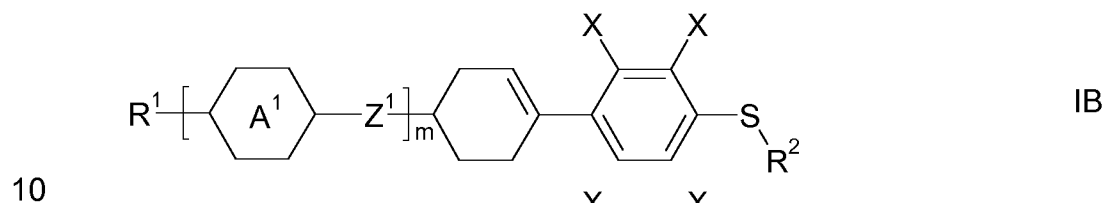
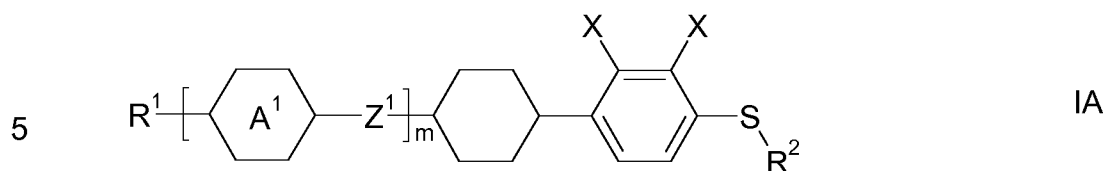
25 Die Reste X in der Formel I bedeuten beide F, beide Cl oder F und Cl. Bevorzugt bedeuten beide Reste F.

30 Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Alkyl" - sofern er nicht an anderer Stelle dieser Beschreibung oder in den Ansprüchen abweichend definiert ist - einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 (d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15) Kohlenstoffatomen.

35

- 10 -

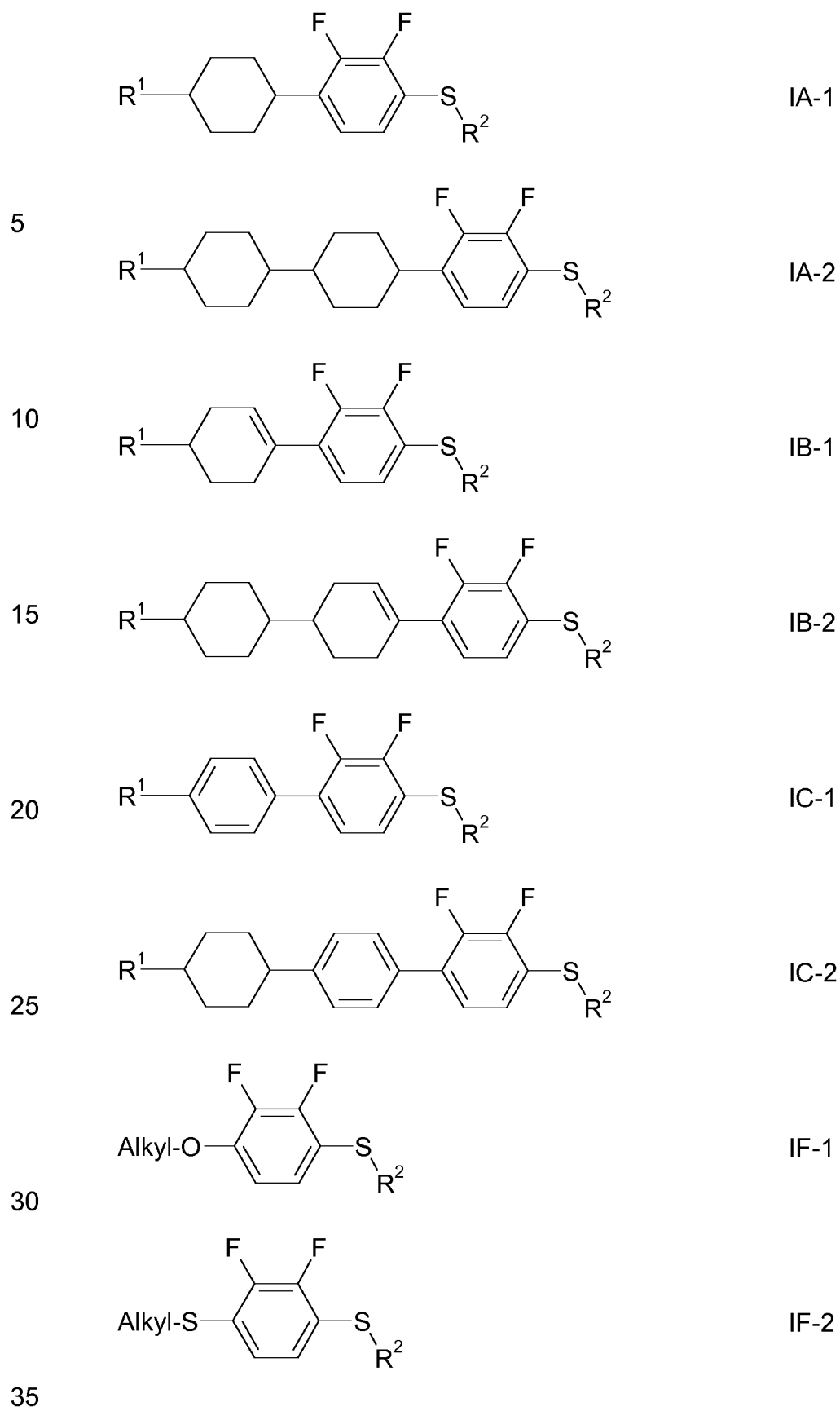
Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I ausgewählt aus den Unterformeln IA bis IF



worin R¹, R², A¹, Z¹ und X jeweils unabhängig die Bedeutungen wie für die Formel I oben definiert besitzen, und m 0 oder 1 ist. Bevorzugt bedeutet in den Formeln ID und IE das Verbindungselement Z¹ eine Gruppe -CF₂O-.

35 Bevorzugte Verbindungen der Formeln IA bis IF sind die Verbindungen der folgenden Formeln,

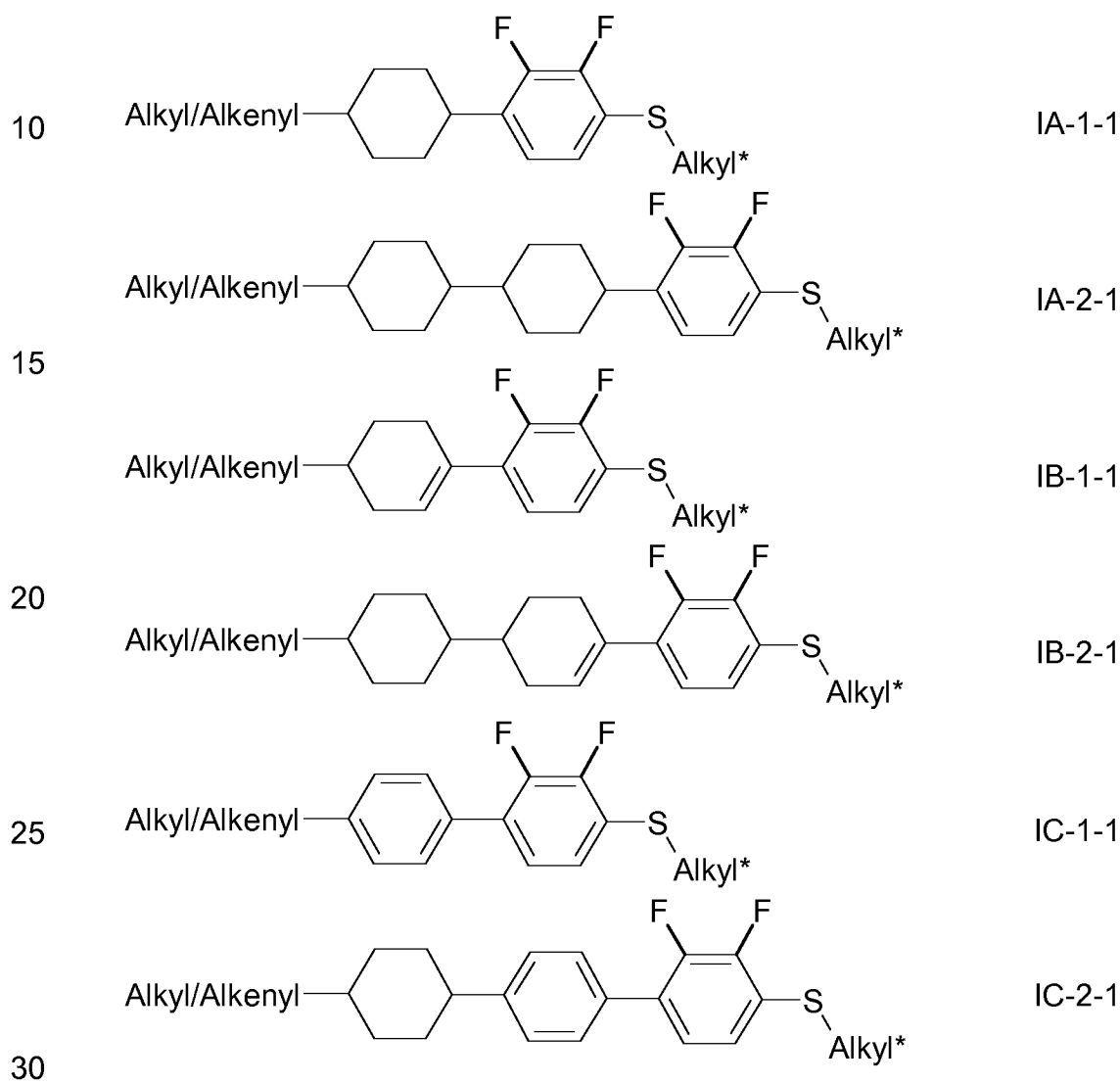
- 11 -



- 12 -

worin R^1 und R^2 wie für Formel I definiert sind, und bevorzugt jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 1-7 C-Atomen bedeuten, und worin "Alkyl" unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 1-7 C-Atomen bedeutet.

5 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I bzw. IA bis IF sind ausgewählt aus denen der Formeln:



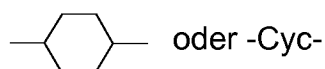
worin "Alkyl" und „Alkyl*“ jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 1-7 C-Atomen bedeutet und „Alkenyl“ eine geradkettigen Alkenylrest mit 2 bis 7 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der vorangehenden Formeln, worin "Alkyl/Alkenyl" einen

- 13 -

Alkylrest bedeutet. Besonders bevorzugt sind Verbindungen worin "Alkyl*" einen Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen bedeutet, insbesondere worin "Alkyl*" einen Ethylrest bedeutet.

5 Sofern Reste oder Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen beziehungsweise die erfindungsgemäßen Verbindungen selbst als optisch aktive oder stereoisomere Reste, Substituenten beziehungsweise Verbindungen vorliegen, weil sie beispielsweise ein asymmetrisches Zentrum aufweisen, so sind diese von der vorliegenden Erfindung mit umfasst. Dabei ist es selbstverständlich, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen 10 der allgemeinen Formel I in isomerenreiner Form, zum Beispiel als reine Enantiomeren, Diastereomeren, E- beziehungsweise Z-Isomeren, trans-beziehungsweise cis-Isomeren, oder als Gemisch mehrerer Isomeren in jedem beliebigen Verhältnis, zum Beispiel als Racemat, E-/Z-Isomerengemisch oder als cis/trans-Isomerengemisch, vorliegen können.

15 Der 1,4-substituierte Cyclohexylring der Formel



20 ist in den offenbarten Verbindungen für flüssigkristalline Medien bevorzugt trans-konfiguriert, d.h. die zwei Substituenten befindend sich in der thermodynamisch bevorzugten Sesselkonformation beide in äquatorialer Position.

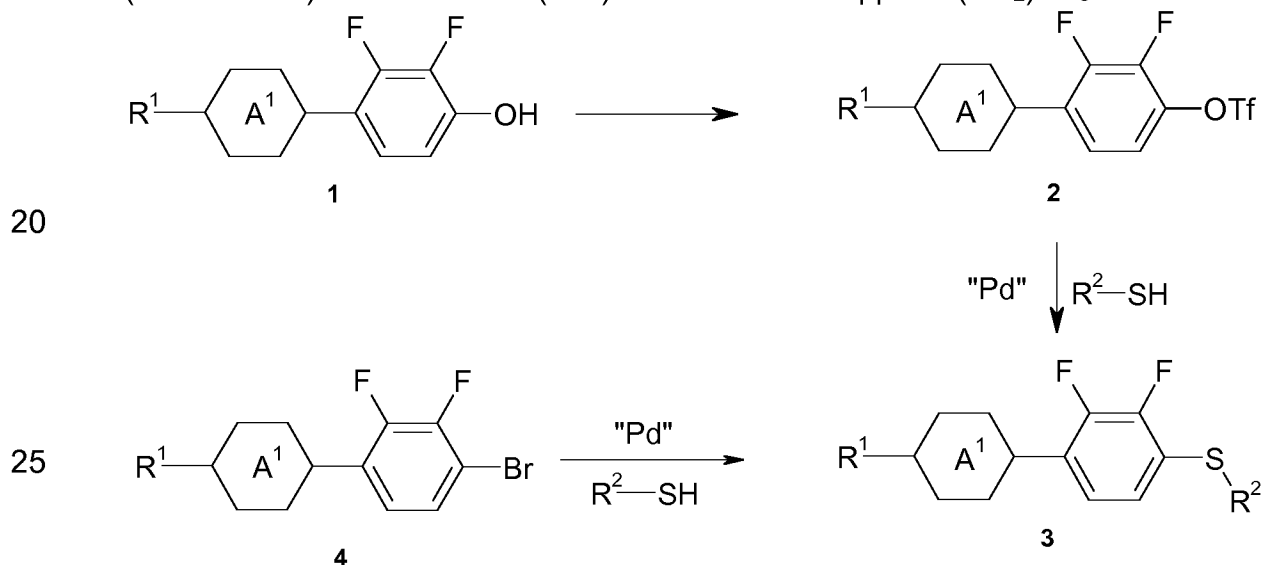
25 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können nach an sich bekannten Methoden dargestellt werden, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher 30 erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gegebenenfalls auch *in situ* gebildet werden, derart, dass man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der allgemeinen Formel I umsetzt.

35

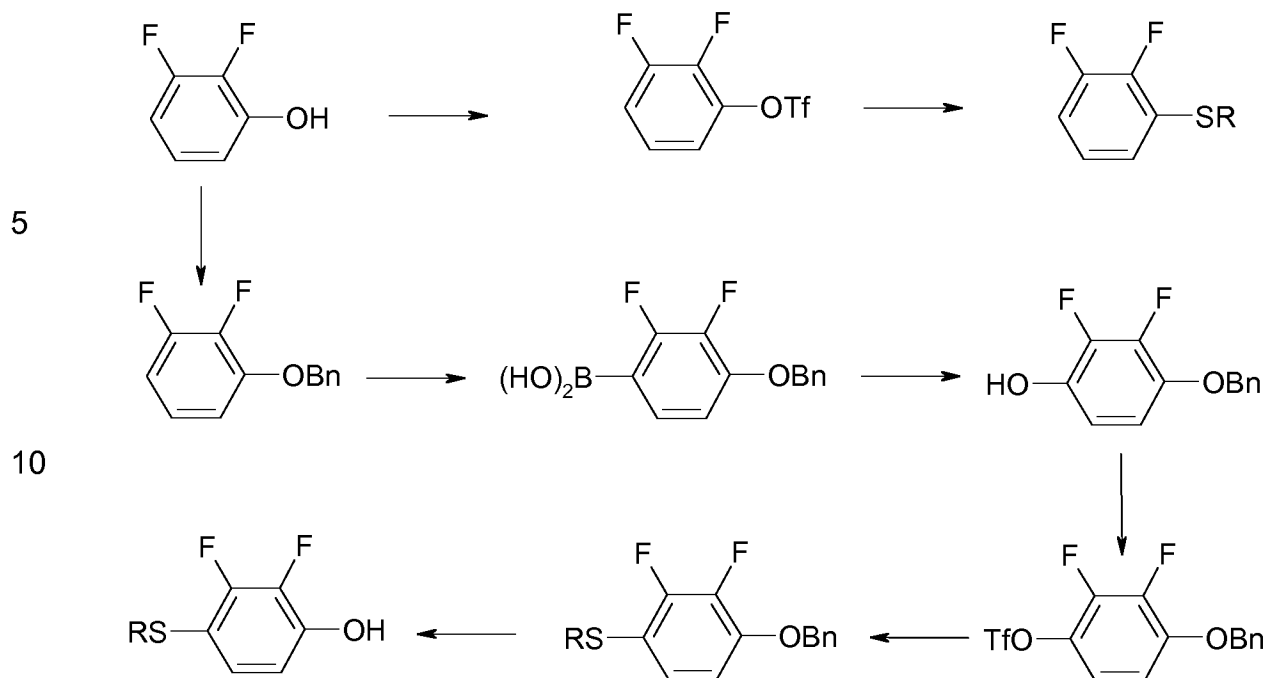
Die Synthesen erfindungsgemäßer Verbindungen der allgemeinen Formel I werden in den Beispielen exemplarisch beschrieben. Die Ausgangssubstanzen sind nach allgemein zugänglichen Literaturvorschriften oder käuflich zu erhalten.

- 5 Besonders geeignete Synthesewege zu den erfindungsgemäßen Verbindungen werden im folgenden Schema erläutert. Die Substituenten R^1 , R^2 und die Zähler m und n besitzen in den folgenden Schemata die Bedeutungen wie für die Formel I angegeben.
- 10 Die Synthese der Thioether-Verbindungen der Formel I erfolgt vorteilhafterweise durch Erzeugung der Thioethergruppe aus einem aromatischen Triflat und einem Alkylthiol (allgemein $HS-R^1$) durch Palladium-katalysierte Kupplung (Schema 1). Anstelle der Triflatverbindung (Rest OTf) sind auch entsprechende Arylhalogenide als Edukt verwendbar
- 15 (z.B. Rest Br). Der Triflatrest (OTf) bedeutet die Gruppe $-O(SO_2)CF_3$.



Schema 1. Synthese der Thioether-Verbindungen der Formel I

- 30 Ein allgemeineres Schema zur Synthese der Arylalkylthioether-Struktur ist im Schema 2 wiedergegeben. Anstelle des exemplarischen 2,3-Difluorphenylens kann in dieser Synthese auch ein anders substituierter Ring analog zu Formel I stehen. Die dargestellten Intermediate können nach allgemein bekannten Synthesewegen zu den Verbindungen der
- 35 Formel I weiterverarbeitet werden.



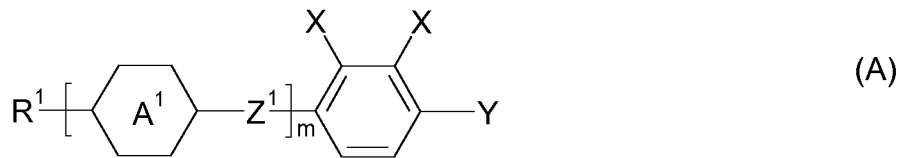
Schema 2. Darstellung von Aryl-Thioether-Intermediaten. Bn bedeutet einen Benzylrest (Schutzgruppe).

Die dargestellten Reaktionen sind beispielhaft aufzufassen. Die Teilreaktionen sind dem Fachmann grundsätzlich vertraut. Verbindungen mit unterschiedlichen Ringen und Substituenten werden gemäß der skizzierten Synthese hergestellt. Der Rest R in Schema 2 steht für einen allgemeinen Rest gemäß R^2 bzw. $-[Z^1-A^1]_m-R^1$ der allgemeinen Formel I. Der Fachmann kann entsprechende Variationen der vorgestellten Synthese vornehmen, sowie auch andere geeignete Synthesewege beschreiten, um Verbindungen der Formel I zu erhalten.

Gemäß den zuvor dargestellten Synthesen umfasst die vorliegende Erfindung in einer Ausführungsform auch ein oder mehrere Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I.

Die Erfindung umfasst somit ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es einen Verfahrensschritt umfasst, wobei eine Verbindung der Formel (A)

- 16 -



5 worin m , A^1 , R^1 , Z^1 und X unabhängig wie in Formel I definiert sind,
und

Y OTf (Triflat) oder Br
mit einer Verbindung der Formel (B)



10 worin unabhängig
 R^2 wie in Formel I definiert ist,
umgesetzt wird. Die Umsetzung A mit B wird optional gefolgt von weiteren
Verfahrensschritten, die schließlich zu einer Verbindung der Formel I
führen. Die Umsetzung führt bevorzugt direkt zu einer Verbindung der
15 Formel I.

Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung sind auch die
Zwischenverbindungen der Formel (A). Bevorzugte Spezies der
Verbindungen ergeben sich in Analogie zu den hier vor- und nachstehend
20 offenbarten bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen der Formel
I.

Die Zwischenverbindungen der Formel (A) lassen sich direkt oder über
geeignete Zwischenstufen in die Endverbindungen der Formel I überführen.

25 Das Verfahren, die vorangehenden Reaktionsschritte und die
anschließende Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann grundsätzlich
als Batch-Reaktion oder in kontinuierlicher Reaktionsweise durchgeführt
werden. Die kontinuierliche Reaktionsweise umfasst z. B. die Reaktion in
30 einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor, einer Rührkesselkaskade, einem
Schlaufen- oder Querstromreaktor, einem Strömungsrohr oder in einem
Mikroreaktor. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt wahlweise,
je nach Bedarf, durch Filtration über feste Phasen, Chromatographie,
35 Separation zwischen unmischbaren Phasen (z. B. Extraktion), Adsorption

- 17 -

an festen Trägern, Abdestillieren von Lösungsmitteln und/oder azeotropen Gemischen, selektive Destillation, Sublimation, Kristallisation, Cokristallisation oder durch Nanofiltration an Membranen.

5 Wie bereits erwähnt, können die Verbindungen der allgemeinen Formel I in flüssigkristallinen Medien verwendet werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch flüssigkristalline Medien enthaltend neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I als weitere Bestandteile 2 bis 40, vorzugsweise 4 bis 30

15 Komponenten. Besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole,

20 Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, 1,3-Dioxane, 2,5-Tetrahydropyrane, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl- oder-cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4',4'-

25 Biscyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane,

30 gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und

35

substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch einfach oder mehrfach fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) charakterisieren:

	R'-L-E-R"	(II)
	R'-L-COO-E-R"	(III)
	R'-L-OOC-E-R"	(IV)
10	R'-L-CH ₂ CH ₂ -E-R"	(V)
	R'-L-CF ₂ O-E-R"	(VI)

In den Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -Thp-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexenyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thp Tetrahydropyran-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Tetrahydropyran-2,5-diyl bedeuten.

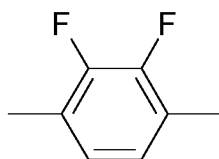
Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc oder Phe. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc und Phe und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc und Phe und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin die Reste L und E

ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

5 R' und R'' bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl (Oxaalkyl), Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) und (VIa) bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl (Oxaalkyl) ist.

10 In einer anderen als Gruppe B bezeichneten, kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeutet E

15



20 In den Verbindungen der Gruppe B, die mit den Teilformeln (IIb), (IIIb), (IVb), (Vb) und (VIb) bezeichnet werden, haben R' und R'' die bei den Verbindungen der Teilformeln (IIa) bis (VIa) angegebene Bedeutung und sind vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl (Oxaalkyl).

25 In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeutet R'' -CN. Diese Untergruppe wird im Folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) und (VIc) beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) und (VIc) hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln (IIa) bis (VIa) angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl (Oxaalkyl).

35 Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) mit

- 20 -

anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

5 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen aus den Gruppen A, B und/oder C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien betragen:

10 Gruppe A:
0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 90 %, insbesondere 30 bis 90 %.

Gruppe B:
0 bis 80 %, vorzugsweise 10 bis 80 %, insbesondere 10 bis 70 %.

15 Gruppe C:
0 bis 80 %, vorzugsweise 5 bis 80 %, insbesondere 5 bis 50 %.

20 Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40 %, besonders bevorzugt 5 bis 30 % an den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I. Die Medien enthalten vorzugsweise eine, zwei, drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen der vorliegenden Erfindung so modifiziert werden, dass sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben
30 (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

35

- 21 -

Die Verbindungen der Formel I eignen sich wegen ihres negativen $\Delta\epsilon$ insbesondere für eine Verwendung in VA-TFT-Displays.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher auch elektrooptische Anzeigeelemente, enthaltend ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium. Bevorzugt ist das Anzeigeelement ein VA-TFT-Anzeigeelement (VA: vertical alignment; TFT: thin film transistor).

10 Weitere Kombinationen der Ausführungsformen und Varianten der Erfindung gemäß der Beschreibung ergeben sich aus den Ansprüchen und aus Kombinationen zweier oder mehrerer dieser Ansprüche.

15 Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch jedoch eingeschränkt werden zu sollen. Der Fachmann wird in der Lage sein, den Beispielen Details zur Durchführung zu entnehmen, die in der allgemeinen Beschreibung nicht im Einzelnen aufgeführt sind, sie nach allgemeinen Fachkenntnissen zu verallgemeinern und auf seine spezielle Problemstellung anzuwenden.

20 Neben den üblichen und wohlbekannten Abkürzungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

K: Kristalline Phase; N: Nematische Phase; Sm: Smektische Phase (gegebenfalls näher spezifiziert); I: Isotrope Phase. Die Zahlen zwischen diesen Symbolen geben die Übergangstemperaturen der betreffenden Substanz wieder.

25 Temperaturangaben sind, soweit nichts anderes angegeben, in °C.

30 Die Bestimmung physikalischer, physikochemischer beziehungsweise elektrooptischer Parameter erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, wie sie unter anderem beschrieben sind in der Broschüre "Merck Liquid Crystals - Licristal® - Physical Properties of Liquid Crystals - Description of the Measurements Methods", 1998, Merck KGaA, Darmstadt.

35 Vor- und nachstehend bedeutet Δn die optische Anisotropie (589 nm, 20 °C) und $\Delta\epsilon$ die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20 °C). Die dielektrische

- 22 -

Anisotropie $\Delta\epsilon$ wird bei 20°C und 1 kHz bestimmt. Die optische Anisotropie Δn wird bei 20°C und einer Wellenlänge von 589,3 nm bestimmt.

Die $\Delta\epsilon$ - und Δn -Werte, der extrapolierte Klärpunkt (Klp.) sowie die Rotationsviskosität (γ_1) der erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch lineare Extrapolation aus flüssigkristallinen Mischungen erhalten, die zu 5 bis 10 % aus der jeweiligen erfindungsgemäßen Verbindung und zu 90-95 % aus der kommerziell erhältlichen Flüssigkristallmischung ZLI-2857 (für $\Delta\epsilon$, Klp.) bzw. ZLI-4792 (für Δn , γ_1) bestehen (Mischungen Fa. Merck KGaA, Darmstadt).

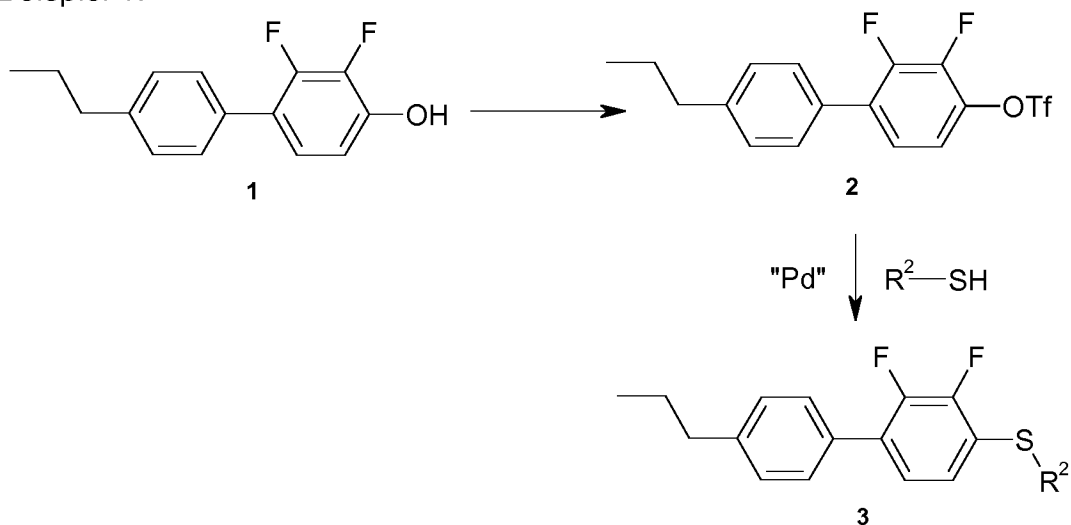
Nachstehend bedeuten die Abkürzungen:

THF	Tetrahydrofuran
Schmp.	Schmelzpunkt

Beispiele

Die Ausgangssubstanzen können nach allgemein zugänglichen Literaturvorschriften oder käuflich erhalten werden.

Beispiel 1:



Schritt 1

20 g (80 mmol) des Phenols **1** werden in 190 ml Dichlormethan gelöst und mit 16 ml Triethylamin und 500 mg 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt. Bei

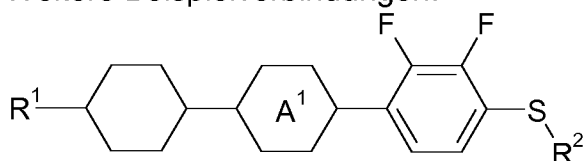
- 23 -

5°C werden 15 ml (90 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben. Anschließend wird der Ansatz ohne Kühlung über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird auf Kieselgel gegeben und das Produkt **2** mit Dichlormethan eluiert.

5 Schritt 2

Unter Schutzgas werden 10g (26 mmol) des Triflats **2** mit 60 ml Toluol, 3.8 ml (62 mmol) Ethanthiol, 9 g (138 mmol) Kaliumcarbonat, 1.4 g (2.6 mmol) Bis(2-diphenylphosphinophenyl)ether und 1.2 g (1.3 mmol) Tris(dibenzylidenacetone)dipalladium(0) versetzt und über Nacht zum Sieden erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird Wasser versetzt und dreimal mit Methyl-tert-butylether extrahiert. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und auf Kieselgel gegeben. Das Produkt **3** wird mit *n*-Heptan eluiert.

15 Weitere Beispielverbindungen:

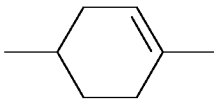
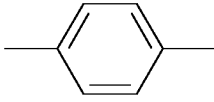


20 Die Reste R¹ und R² sind n-Alkylreste, soweit nicht anders angegeben. Die zugehörigen Strukturen und Stoffdaten ergeben sich aus Tabelle 1.

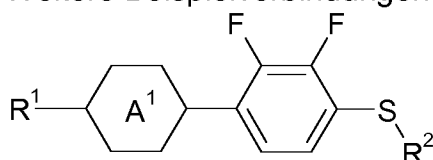
Tabelle 1. Physikalische Daten, Verbindungen mit 3 Ringen

	R ¹	R ²	A ¹	Phasen [°C]	Δε	Δn	γ ₁ [mPa·s]
25	H ₅ C ₂ -	-C ₂ H ₅		K 59 SmB (56) N 88 I	-3,69	0,105	316
30	H ₇ C ₃ -	-C ₂ H ₅		K 76 SmB (57) N 125 I	-3,73	0,110	474
35	H ₉ C ₄ -	-C ₂ H ₅		K 46 SmB 94 N 126 I	-3,60	0,105	440

- 24 -

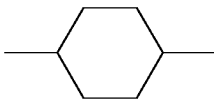
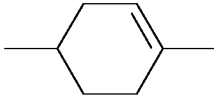
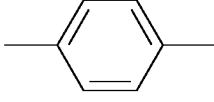
R¹	R²	A¹	Phasen [°C]	Δε	Δn	γ₁ [mPa·s]
H ₇ C ₃ -	-C ₂ H ₅		K 61 SmA 89 N 124 I	-4,37	0,136	431
H ₅ C ₂ -	-C ₂ H ₅		K 49 SmA (36) N 77 I	-3,86	0,149	218

10 Weitere Beispiolverbindungen:



15 Die Reste R^{1/2} sind geradkettig, d.h. unverzweigt, soweit nicht anders angegeben. Die zugehörigen Strukturen und Stoffdaten ergeben sich aus Tabelle 2.

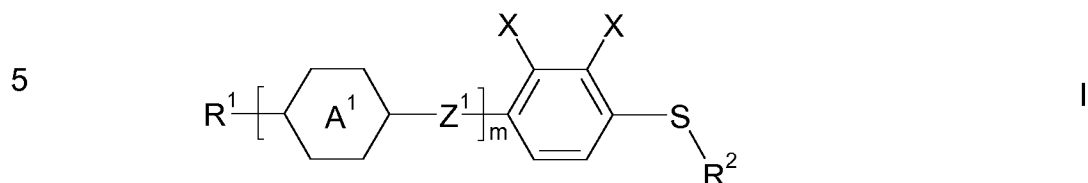
Tabelle 2. Physikalische Daten, Verbindungen mit 2 Ringen

R¹	R²	A¹	Phasen [°C]	Δε	Δn	γ₁ [mPa·s]
H ₇ C ₃ -	-C ₂ H ₅		Tg -82 K 23 N (-71) I	-3,64	0,0652	33
H ₇ C ₃ -	-C ₂ H ₅		Tg -80 K 11 N (-40) I	-3,94	0,0902	31
H ₇ C ₃ -	-C ₂ H ₅		Tg -72 K 23 N (-56) I	-3,76	0,1486	29

- 25 -

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I:



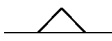
worin

10

m 0, 1, 2 oder 3 ist,

X jeweils unabhängig F oder Cl,

15

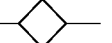
R¹ einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesem Rest auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, , , ,

20

, -O-, -S-, -CO-O-, oder -O-CO- so ersetzt sein

können, dass O/S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen ersetzt sein können,

25

R² einen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-, , , ,

30

, -O-, -CO-O-, oder -O-CO- so ersetzt sein

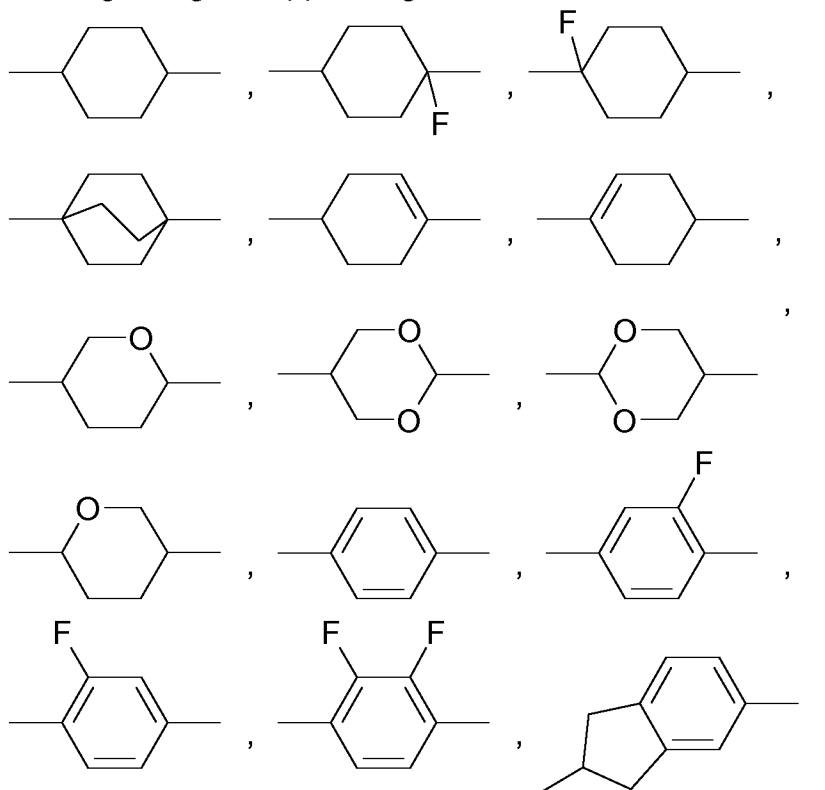
können, dass O- und S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch Halogen ersetzt sein können,

35

- 5 A¹ jeweils unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus folgenden Gruppen
- 10 a) der Gruppe bestehend aus trans-1,4-Cyclohexylen und 1,4-Cyclohexenylen , worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,
- 15 b) 1,4-Phenylen worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch eine Gruppe L ersetzt sein können, und
- 20 c) der Gruppe bestehend aus 2,6-Naphthylen, Dibenzofuran-3,7-diyl, Dibenzothiophen-3,7-diyl, 9H-Fluoren-2,7-diyl, Phenanthren-2,7-diyl, 6H-Benzo[c]chromen-3,8-diyl, Anthracen-2,6-diyl, Tetrahydropyran-2,5-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Tetrahydrofuran-2,5-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Indan-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl und Selenophen-2,5-diyl, welche auch ein oder mehrfach durch eine Gruppe L substituiert sein können,
- 25 Z¹ jeweils unabhängig Einfachbindung, -CF₂O-, -CF₂-CF₂-, -CF₂-CH₂-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CH=CF- oder -C≡C-,
- 30 L jeweils unabhängig F, Cl, CN, SCN, SF₅ oder geradkettiges oder verzweigtes, jeweils optional fluoriertes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 12 oder vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen
- 35 bedeuten.

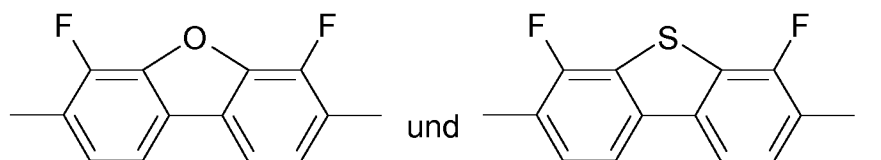
- 27 -

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I
X jeweils F bedeutet.
- 5 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I
 R^2 einen unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.
- 10 4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I
m 1, 2 oder 3 ist.
- 15 5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I die Ringgruppe
 A^1 eine ringförmige Gruppe ausgewählt aus den Formeln



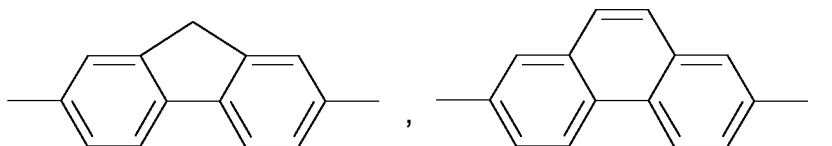
35

- 28 -

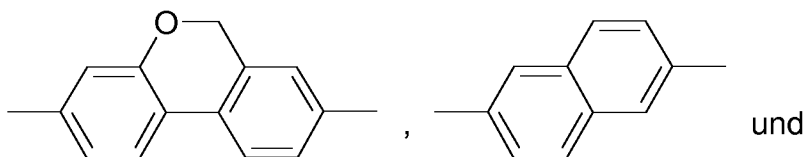


oder Ringe ausgewählt aus den folgenden Formeln, die ein- oder mehrfach fluoriert sein können,

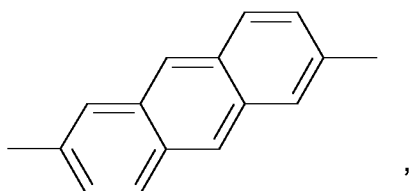
5



10



15



bedeutet.

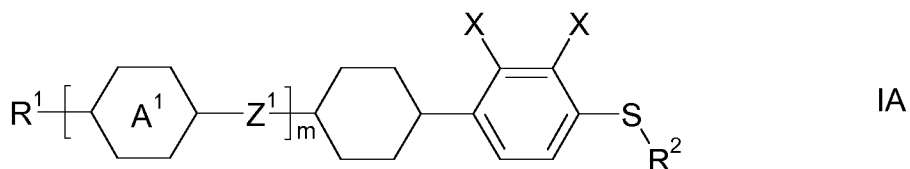
20

6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass m 1 oder 2 ist.

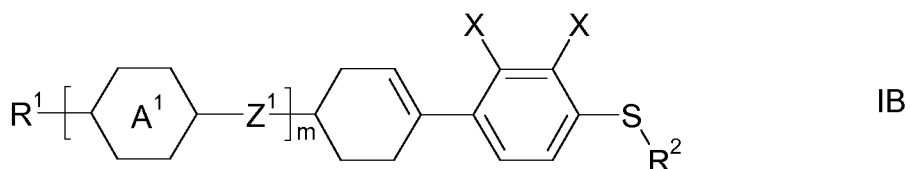
25

7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel I ausgewählt sind aus den Unterformeln IA bis IF

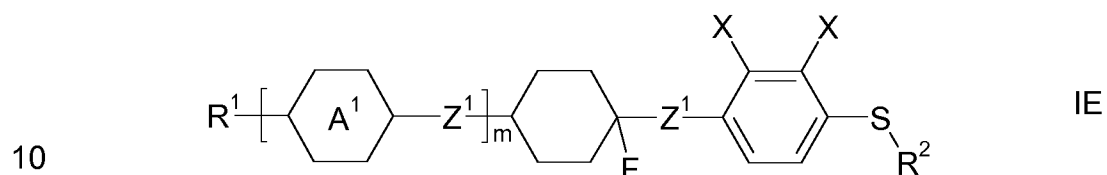
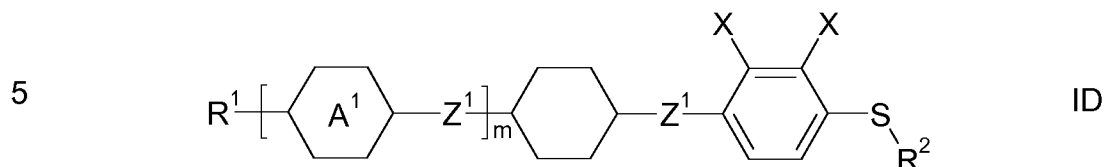
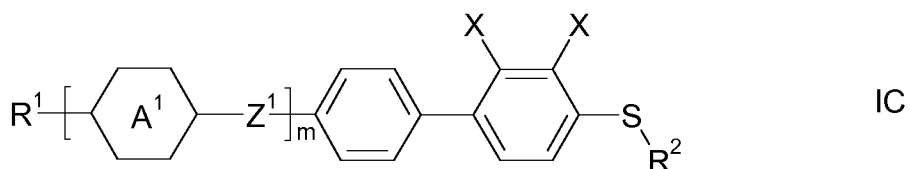
30



35



- 29 -



15

worin

R^1 , R^2 , A^1 und Z^1 und X jeweils unabhängig die Bedeutungen wie für die Formel I nach Anspruch 1 besitzen, und $m = 0$ oder 1 ist.

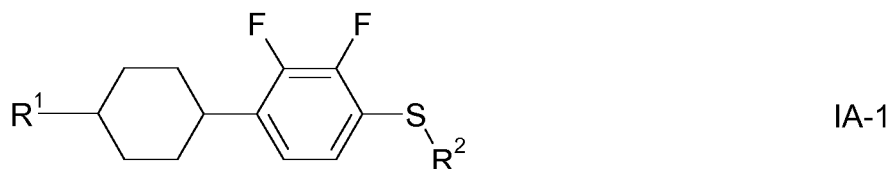
20

8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Z^1 jeweils unabhängig eine Einfachbindung bedeutet.

25

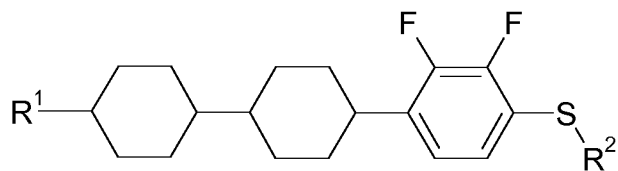
9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen ausgewählt sind aus Verbindungen der Formeln

30



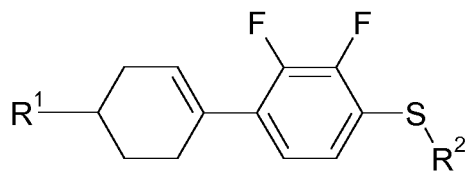
35

- 30 -



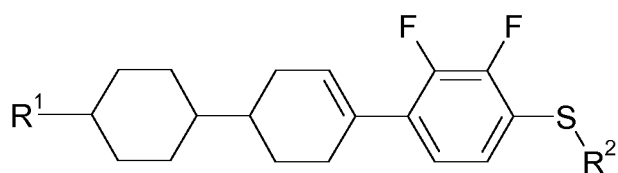
IA-2

5



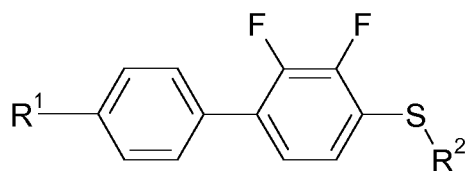
IB-1

10



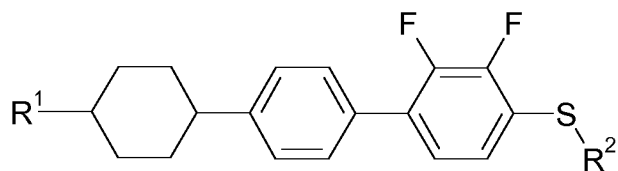
IB-2

15



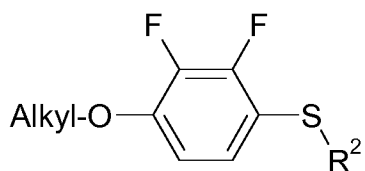
IC-1

20



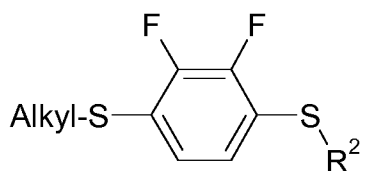
IC-2

25



IF-1

30



IF-2

worin

R¹ und R² unabhängig wie im Anspruch 1 definiert sind, und Alkyl unabhängig einen geradkettigen Alkylrest mit 1-7 C-Atomen bedeutet.

35

- 31 -

10. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass

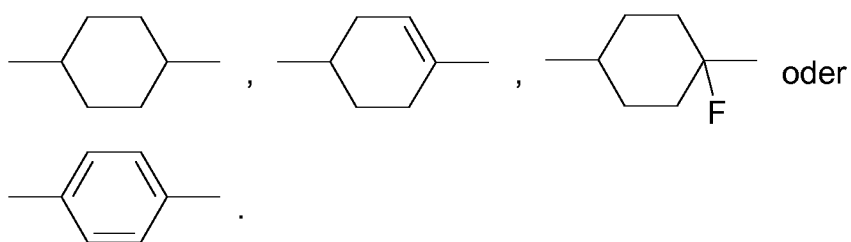
R^1 einen Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 7 oder einen Alkenylrest mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 5 11. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass

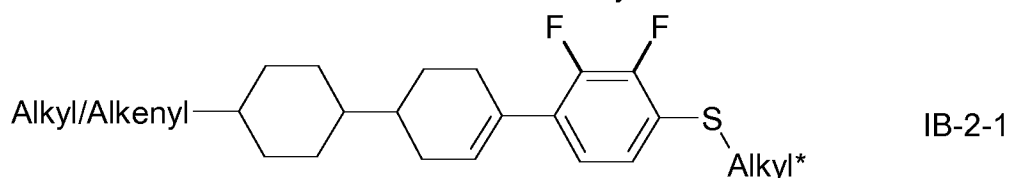
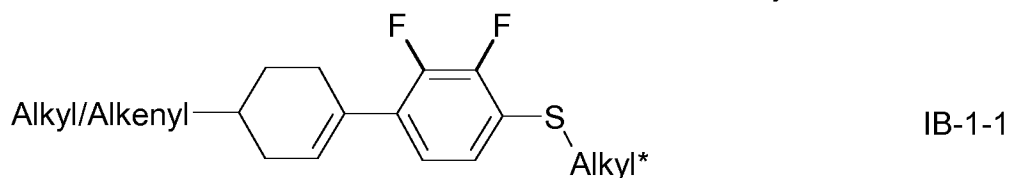
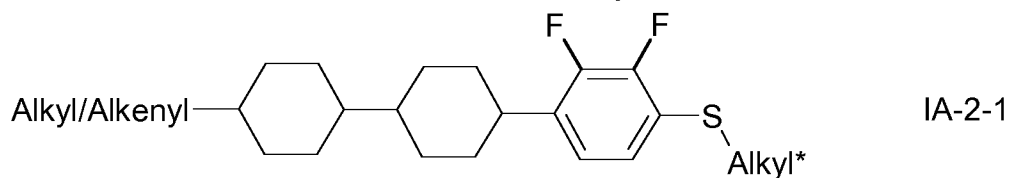
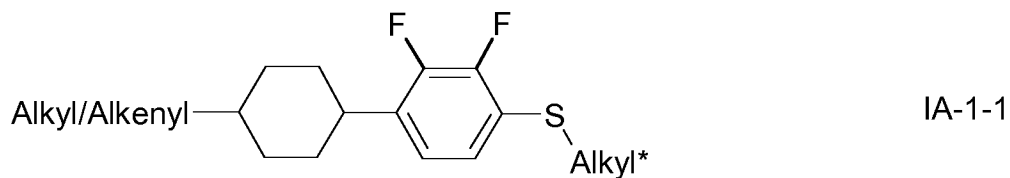
R^2 einen Alkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

- 10 12. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass

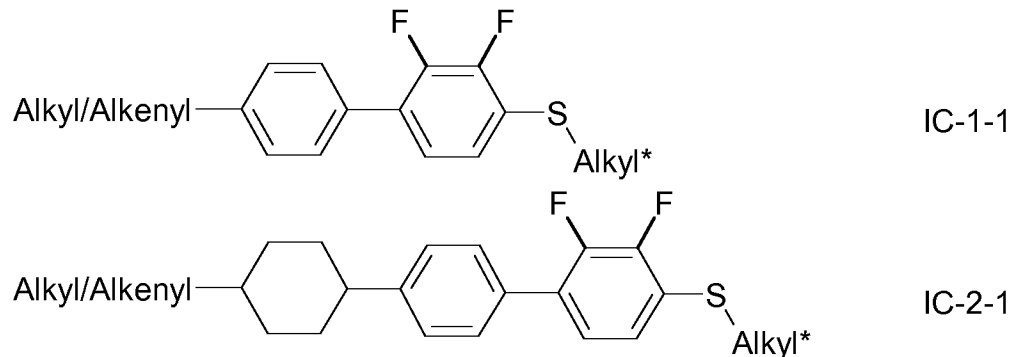
die Ringgruppe A^1 jeweils unabhängig ausgewählt ist aus den Teilstrukturen



- 20 13. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, der Formeln

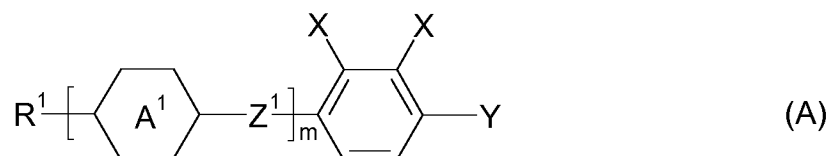


- 32 -



worin "Alkyl" und "Alkyl*" jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 1-7 C-Atomen bedeutet und "Alkenyl" einen geradkettigen Alkenylrest mit 2 bis 7 C-Atomen.

14. Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 in flüssigkristallinen Medien.
15. Flüssigkristallines Medium enthaltend mindestens zwei Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthält.
16. Elektrooptisches Anzeigeelement, enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 15.
17. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Verfahrensschritt umfasst, wobei eine Verbindung der Formel (A)



worin m , A^1 , R^1 , Z^1 und X jeweils unabhängig wie in Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert sind, und Y $-\text{O}(\text{SO}_2)\text{CF}_3$ oder Br bedeutet, mit einem Thiol der Formel (B)

- 33 -



worin

R^2 wie in Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist,

5

in Gegenwart eines Palladiumkatalysators umgesetzt wird.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/080897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C319/18 C07C321/28 C07C321/30
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/132998 A1 (JNC CORP [JP]; JNC PETROCHEMICAL CORP [JP]) 25 August 2016 (2016-08-25) Siehe die Verbindung S-20, Seite 76 -----	1-3
Y	WO 2010/012994 A1 (QINETIQ LTD [GB]; ENNIS JOANNE ELIZABETH [GB]; GOODBY JOHN WILLIAM [GB] 4 February 2010 (2010-02-04) Siehe die Beispiele -----	4-17
Y	JP 2000 256307 A (CHISSO CORP) 19 September 2000 (2000-09-19) Siehe die Beispiele -----	4-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 January 2018

Date of mailing of the international search report

01/02/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/080897

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016132998 A1	25-08-2016	CN 107207459 A	26-09-2017
		EP 3260451 A1	27-12-2017
		JP W02016132998 A1	14-09-2017
		KR 20170118687 A	25-10-2017
		TW 201631133 A	01-09-2016
		US 2018016501 A1	18-01-2018
		WO 2016132998 A1	25-08-2016
WO 2010012994 A1	04-02-2010	US 2011141418 A1	16-06-2011
		WO 2010012994 A1	04-02-2010
JP 2000256307 A	19-09-2000	JP 4214604 B2	28-01-2009
		JP 2000256307 A	19-09-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C319/18 C07C321/28 C07C321/30
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2016/132998 A1 (JNC CORP [JP]; JNC PETROCHEMICAL CORP [JP]) 25. August 2016 (2016-08-25) Siehe die Verbindung S-20, Seite 76 -----	1-3
Y	WO 2010/012994 A1 (QINETIQ LTD [GB]; ENNIS JOANNE ELIZABETH [GB]; GOODBY JOHN WILLIAM [GB]) 4. Februar 2010 (2010-02-04) Siehe die Beispiele -----	4-17
Y	JP 2000 256307 A (CHISSO CORP) 19. September 2000 (2000-09-19) Siehe die Beispiele -----	4-17



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Januar 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/02/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Menchaca, Roberto

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/080897

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
WO 2016132998	A1	25-08-2016	CN	107207459	A		26-09-2017	
			EP	3260451	A1		27-12-2017	
			JP	W02016132998	A1		14-09-2017	
			KR	20170118687	A		25-10-2017	
			TW	201631133	A		01-09-2016	
			US	2018016501	A1		18-01-2018	
			WO	2016132998	A1		25-08-2016	

WO 2010012994	A1	04-02-2010	US	2011141418	A1		16-06-2011	
			WO	2010012994	A1		04-02-2010	

JP 2000256307	A	19-09-2000	JP	4214604	B2		28-01-2009	
			JP	2000256307	A		19-09-2000	
